

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
4 novembre 2004 (04.11.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/094690 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C23C 16/26, 16/02, H01L 51/30, C01B 31/02(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/050160

(22) Date de dépôt international : 14 avril 2004 (14.04.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/04830 17 avril 2003 (17.04.2003) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris
Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BONNOT,
Anne-Marie [FR/FR]; 49, chemin de l'Eglise, F-38240
Meylan (FR). BOUCHIAT, Vincent [FR/FR]; 11, lotisse-
ment Castel Novel, F-38330 Biviers (FR). FAUCHER,
Marc [FR/FR]; 13, rue du Dauphiné, F-38120 Saint
Egrève (FR).(74) Mandataire : CABINET MICHEL DE BEAUMONT;
1, rue Champollion, F-38000 Grenoble (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasi-
en (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

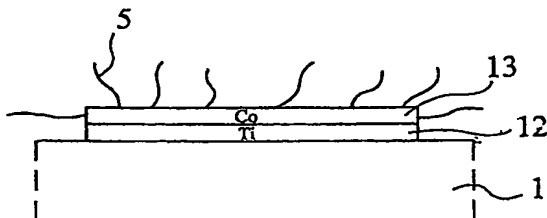
Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions; se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: CARBON NANOTUBE GROWTH METHOD

(54) Titre : PROCEDE DE CROISSANCE DE NANOTUBES DE CARBONE



(57) Abstract: The invention relates to a method of growing carbon
nanotubes (5) on a substrate (1) using a hot-wire-assisted chemical
vapour deposition method. The inventive method consists in first de-
positing a bilayer of titanium (12) and cobalt (13) on the substrate such
that: the thickness of the titanium layer is between 0.5 and 5 nm, the
thickness of the cobalt layer is between 0.25 and 10 nm, and the thick-
ness of the cobalt layer is between half and double that of the titanium
layer.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de croissance de nano-
tubes de carbone (5) sur un substrat (1) par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par filament chaud, consistant à déposer au préalable sur le substrat un bicouche de titane (12) et de cobalt (13) tel que l'épaisseur de la couche de titane est comprise entre 0,5 et 5 nm ; l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre 0,25 et 10 nm ; et l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre la moitié et le double de l'épaisseur de la couche de titane.

PROCÉDÉ DE CROISSANCE DE NANOTUBES DE CARBONE

La présente invention concerne le domaine des nanotubes de carbone. On entend par nanotubes de carbone, des tubes comprenant une paroi (nanotubes monoparois) ou plusieurs parois concentriques (nanotubes multiparois), chaque paroi étant formée par l'enroulement d'un plan de graphite.

Divers procédés ont été développés pour faire croître des nanotubes de carbone sur des substrats. La plupart de ces procédés utilisent comme départ de croissance des nanotubes de carbone des grains de catalyseurs de dimensions voisines de celles du diamètre des nanotubes.

Deux des inventeurs de la présente demande ont proposé dans un article paru dans Microelectronic Engineering, 2002, vol. 61-62, p485, Elsevier Science B.V., un procédé dans lequel des nanotubes de carbone sont obtenus par une technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par filament chaud. Le dépôt prend typiquement place dans une plage de températures de 700 à 900°C alors que le filament chaud est à une température de l'ordre de 1900 à 2100°C. Dans cet article, les auteurs exposent que si l'on dépose sur un substrat revêtu d'oxyde de silicium des plots comprenant une couche de titane d'une épaisseur de 50 nm revêtue d'une couche mince de cobalt, on obtient une croissance de nanotubes de carbone. Les figures montrent que

cette croissance se produit principalement à partir des faces latérales desdits plots.

Dans des expériences ultérieures, les inventeurs ont montré que le diamètre et la structure (mono-paroi ou multi-paroi) des nanotubes dépendaient essentiellement de l'épaisseur de la couche de cobalt.

Le nombre de nanotubes croissant à partir des faces latérales présentait une densité limitée et l'obtention de nanotubes de diamètre relativement élevé (supérieur à 5 nm) pré-supposait le dépôt d'une couche de cobalt sensiblement de la même épaisseur.

Un objet de la présente invention est d'optimiser la croissance de nanotubes de carbone en choisissant un substrat adapté.

Un autre objet de la présente invention est de prévoir un tel procédé adapté à la formation de nanotubes de carbone sur la surface supérieure d'une couche mince.

Un autre objet de la présente invention est d'optimiser la croissance des nanotubes de carbone sur des pointes.

Pour atteindre ces objets, la présente invention prévoit un procédé de croissance de nanotubes de carbone sur un substrat par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par filament chaud, consistant à déposer au préalable sur le substrat un bicouche de titane et de cobalt tel que l'épaisseur de la couche de titane est comprise entre 0,5 et 5 nm ; l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre 0,25 et 10 nm ; et l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre la moitié et le double de l'épaisseur de la couche de titane.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, la couche de titane est formée sur la couche de cobalt.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le substrat est en silicium revêtu d'oxyde.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le substrat comprend au moins une pointe, d'où il résulte qu'un

nanotube croît en s'écartant du substrat à partir du sommet de la pointe et que d'autres nanotubes croissent en s'étalant contre le substrat.

Selon un mode de réalisation de la présente invention,
5 le procédé comprend l'étape consistant à sélectionner la somme des épaisseurs de titane et de cobalt en fonction du diamètre et de la structure recherchés pour les nanotubes.

Selon un mode de réalisation de la présente invention,
le bicouche est de type cobalt/titane et est formé sur une
10 couche épaisse de titane.

Selon un mode de réalisation de la présente invention,
le bicouche est de type titane/cobalt et est revêtu d'une couche de titane d'une épaisseur supérieure à 20 nm, d'où il résulte que les nanotubes ne croissent qu'à partir de la surface
15 latérale du bicouche.

La présente invention prévoit aussi un substrat portant des nanotubes de carbone revêtu d'un bicouche de titane et de cobalt tel que l'épaisseur de la couche de titane est comprise entre 0,5 et 5 nm ; l'épaisseur de la couche de cobalt est
20 comprise entre 0,25 et 10 nm ; et l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre la moitié et le double de l'épaisseur de la couche de titane.

Ces objets, caractéristiques et avantages, ainsi que d'autres de la présente invention seront exposés en détail dans la description suivante de modes de réalisation particuliers
25 faite à titre non-limitatif en relation avec les figures jointes parmi lesquelles :

la figure 1 représente une structure de croissance de nanotubes de carbone selon l'art antérieur ;

30 les figures 2A et 2B représentent des structures de croissance de nanotubes de carbone selon la présente invention ;

la figure 3 représente une structure de croissance de nanotubes de carbone sur une pointe selon la présente invention ;

les figures 4A et 4B représentent des variantes de structures de croissance de nanotubes de carbone selon la présente invention ; et

la figure 5 représente un exemple d'agencement de couches servant de départ à la croissance de nanotubes de carbone selon la présente invention.

Comme l'illustre la figure 1, l'article susmentionné utilisait comme départ de croissance de nanotubes de carbone, sur un substrat revêtu d'une couche 1 de SiO_2 , un plot constitué d'une portion de couche de titane 2 d'une épaisseur de l'ordre de 50 nm revêtue d'une couche mince 3 de cobalt.

La notion de plot n'est pas limitative et doit être interprétée comme désignant toute discontinuité d'épaisseur de couche délimitée selon un contour choisi.

Dans les conditions de dépôt indiquées précédemment, on obtenait comme cela est représenté schématiquement des nanotubes de carbone 5 croissant à partir des parois latérales du plot, sensiblement au niveau de la couche de cobalt.

La présente invention propose de remplacer la couche épaisse de titane (on entend ici par "épaisse" une couche d'une épaisseur supérieure à 10 à 20 nanomètres) par une couche très mince d'une épaisseur inférieure à 5 nm.

Plus particulièrement, l'épaisseur de la couche de titane est comprise entre 0,5 et 5 nm, l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre 0,25 et 10 nm, et l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre la moitié et le double de l'épaisseur de la couche de titane.

Comme l'illustre la figure 2A, la couche très mince de titane 12 peut être disposée sous la couche de cobalt 13 ou, comme l'illustre la figure 2, cette couche de titane 12 peut être disposée au-dessus de la couche de cobalt 13. Dans les deux cas, on obtient une croissance de nanotubes de carbone 5, dans les mêmes conditions de dépôt chimique en phase vapeur assisté par filament chaud que celles énoncées précédemment dans le cas de l'art antérieur, à la fois sur la face supérieure du bicouche

et sur les faces latérales de ce bicouche. Il est clair pour l'homme de l'art que ces nanotubes sont représentés de façon extrêmement schématique pour indiquer les emplacements à partir desquels ils croissent mais que ces nanotubes seront de
5 longueurs inégales et d'une densité qui peut être très supérieure à ce qui est représenté sur les figures.

Selon un avantage de la présente invention, le diamètre et la structure (mono-paroi, multi-paroi) de ces nanotubes seront sensiblement uniformes.

10 Selon une caractéristique de la présente invention, les inventeurs ont constaté expérimentalement que le diamètre et la structure des nanotubes dépendent non pas comme dans l'art antérieur de l'épaisseur de la seule couche de cobalt mais de l'épaisseur de l'ensemble des deux couches de titane et de
15 cobalt. En outre, les inventeurs ont constaté que pour obtenir des nanotubes d'un diamètre donné, il suffisait que l'épaisseur totale du bicouche soit nettement inférieure à l'épaisseur totale d'une monocouche de cobalt fournissant le même résultat. Par exemple, pour un bicouche d'une épaisseur donnée, de l'ordre
20 de 4 nm, on obtient des nanotubes de carbone d'un diamètre sensiblement identique à ce que l'on obtenait pour une monocouche de cobalt d'épaisseur double.

L'homme de l'art notera qu'il est avantageux d'obtenir des nanotubes de diamètre plus élevé à partir d'un dépôt plus
25 mince étant donné que cela permet notamment de réaliser des dépôts sur des reliefs relativement tourmentés tout en conservant le relief, sans en arrondir les angles.

Un avantage de cette caractéristique apparaît dans la structure illustrée en figure 3 dans laquelle un substrat de
30 silicium 20 muni d'une pointe pyramidale 21 est revêtu d'un bicouche titane-cobalt 12, 13 selon la présente invention. On constate alors que, si l'on effectue une croissance de nanotubes, un nanotube unique ou un fagot unique de nanotubes 25 se développe à partir de la pointe en s'écartant du substrat alors

que, à partir du reste de la surface, des nanotubes 5 se développent mais restent collés au bicouche formé sur le substrat.

Selon un autre avantage de la présente invention, la densité des nanotubes de carbone obtenue est très supérieure à celle que l'on obtenait à partir d'un simple dépôt d'une couche de cobalt de même épaisseur que le bicouche.

D'autre part, comme l'illustrent les figures 4A et 4B, on peut selon la présente invention sélectionner les zones de croissance des nanotubes de carbone.

Par exemple, comme l'illustre la figure 4A, si l'on revêt un bicouche titane-cobalt selon la présente invention d'une couche épaisse (d'une épaisseur supérieure à 10 à 20 nm) de titane et que l'on structure la couche pour former un plot, on obtiendra seulement une croissance latérale de nanotubes 5.

Par contre, comme l'illustre la figure 4B, si l'on dépose sur une couche épaisse de titane un bicouche cobalt-titane selon la présente invention, on obtiendra une croissance de nanotubes 5 à la fois sur la face supérieure et sur les faces latérales du bicouche.

La figure 5 présente uniquement à titre d'exemple un assemblage de plots permettant d'optimiser la croissance de nanotubes de carbone, par exemple pour former des liaisons entre plots. Quatre plots de titane épais (épaisseur supérieure à 10 à 20 nm) 30, 40, 50, 60 sont formés sur du silicium. Le plot 30 est recouvert d'une couche mince de cobalt 32. Le plot 40 est revêtu d'une couche mince de cobalt 42 partiellement revêtue d'une couche mince de titane 43. Le plot 50 est uniformément revêtu d'une couche de cobalt 52 revêtue partiellement d'une couche mince de titane 53 et partiellement d'une couche épaisse de titane 54. Le plot 60 est revêtu d'une couche mince de cobalt 62 et d'une couche de titane épaisse 63. Alors, on obtient des croissances de nanotubes de la façon illustrée schématiquement dans la figure : pour le plot 30, des nanotubes s'étendent seulement latéralement ; pour le plot 40, des nanotubes s'étendent latéralement, et en surface au-dessus de la portion de couche de

titane 43 ; pour le plot 50, des nanotubes s'étendent latéra-
lement, et en surface au-dessus de la région mince de titane
53 ; et pour le plot 60, des nanotubes s'étendent seulement
latéralement à partir de la région de cobalt 62. Si on part de
5 plots dont chacune des dimensions, en vue de dessus, est
inférieure au micromètre, les nanotubes formés s'agglomèrent en
un enchevêtrement de nanotubes (une tresse).

On voit les avantages de ce type de structure pour
réaliser divers types de connexions et/ou de contacts, par
10 exemple des connexions électriques. On notera que la présence
d'une couche de titane permet d'obtenir une faible résistance
d'accès au nanotube.

La présente invention vise un procédé de croissance
optimisé de nanotubes de carbone et un substrat adapté. Les
15 applications de ces nanotubes seront nombreuses comme cela est
connu dans la technique et comme pourra l'imaginer l'homme de
l'art en fonction des développements technologiques.

REVENDICATIONS

1. Procédé de croissance de nanotubes de carbone (5) sur un substrat (1) par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par filament chaud, consistant à déposer au préalable sur le substrat un bicouche de titane (12) et de cobalt (13) tel que :
- 5 l'épaisseur de la couche de titane est comprise entre 0,5 et 5 nm ;
- l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre 0,25 et 10 nm ; et
- 10 l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre la moitié et le double de l'épaisseur de la couche de titane.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la couche de titane est formée sur la couche de cobalt.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
- 15 que le substrat est en silicium revêtu d'oxyde.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat comprend au moins une pointe (21), d'où il résulte qu'un nanotube (25) croît en s'écartant du substrat à partir du sommet de la pointe et que d'autres nanotubes croissent en s'étalant contre le substrat.
- 20 5. Procédé selon la revendication 1, comprenant l'étape consistant à sélectionner la somme des épaisseurs de titane et de cobalt en fonction du diamètre et de la structure recherchés pour les nanotubes.
- 25 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bicouche est de type cobalt/titane et est formé sur une couche épaisse de titane.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bicouche est de type titane/cobalt et est revêtu d'une
- 30 couche de titane d'une épaisseur supérieure à 20 nm, d'où il résulte que les nanotubes ne croissent qu'à partir de la surface latérale du bicouche.

8. Substrat portant des nanotubes de carbone (5), caractérisé en ce qu'il est revêtu d'un bicouche de titane (12) et de cobalt (13) tel que :

5 l'épaisseur de la couche de titane est comprise entre 0,5 et 5 nm ;

l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre 0,25 et 10 nm ; et

l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre la moitié et le double de l'épaisseur de la couche de titane.

10 9. Substrat selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend des micropointes (21), d'où il résulte qu'un nanotube de carbone unique ou un unique fagot de nanotubes croît à partir de la pointe de chaque micropointe et que la croissance d'autres nanotubes se fait en s'étalant sur le substrat.

1/1

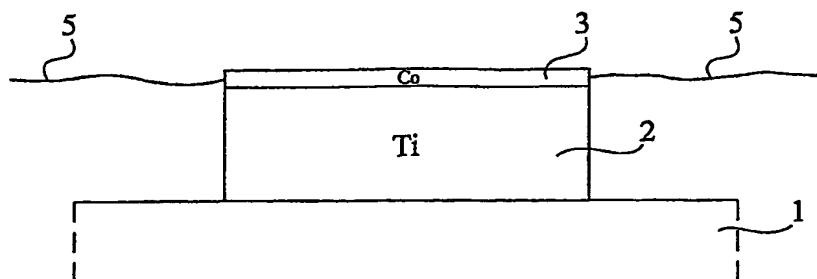


Fig 1

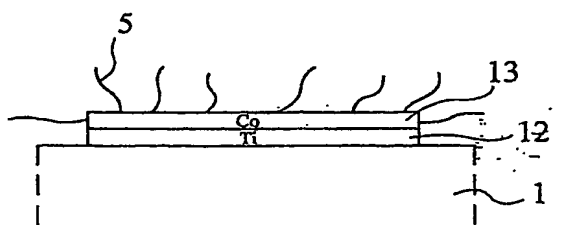


Fig 2A

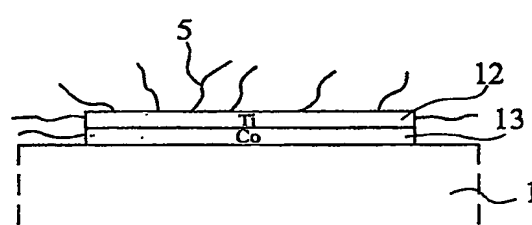


Fig 2B

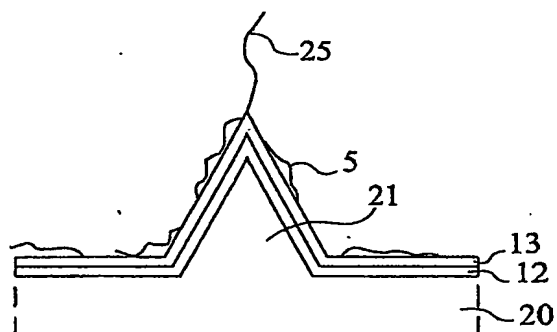


Fig 3

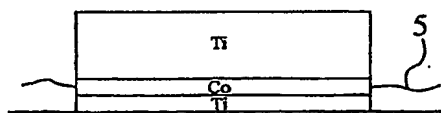


Fig 4A

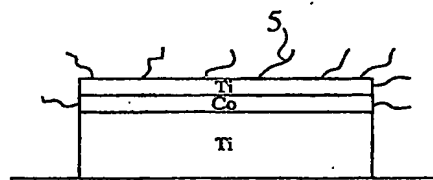


Fig 4B

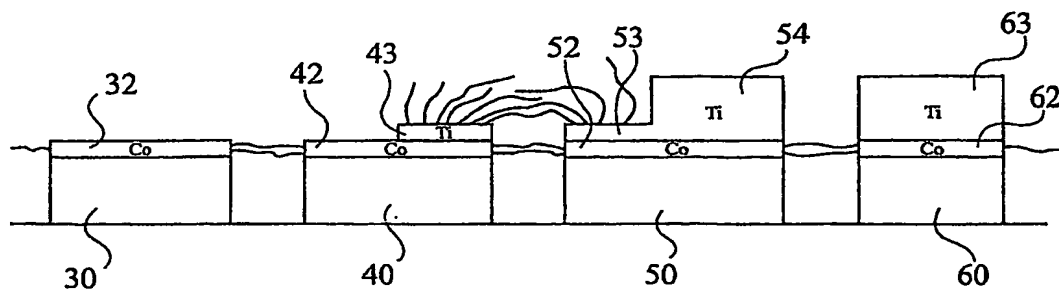


Fig 5

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C16/26 C23C16/02 H01L51/30 C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C23C H01L C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MARTY L ET AL: "Batch processing of nanometer-scale electrical circuitry based on in-situ grown single-walled carbon nanotubes" MICROELECTRONIC ENGINEERING, ELSEVIER PUBLISHERS BV., AMSTERDAM, NL, vol. 61-62, July 2002 (2002-07), pages 485-489, XP004360573 ISSN: 0167-9317 cited in the application page 486, paragraph 2	1,8
A	EP 1 291 890 A (CANON KK) 12 March 2003 (2003-03-12) column 13, paragraph 65 column 14, paragraph 75 column 16, paragraph 88 ----- -/--	1,8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 August 2004

Date of mailing of the international search report

02/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Joffreau, P-0

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>JANG J W ET AL: "Metallic conductivity in bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes" SOLID STATE COMMUNICATIONS, 2002, ELSEVIER, USA, vol. 122, no. 11, 2002, pages 619-622, XP002266477 ISSN: 0038-1098 page 916, right-hand column, last paragraph - page 917, left-hand column, paragraph 1</p>	1,8
A	<p>LEE C J ET AL: "Growth and structure of carbon nanotubes produced by thermal chemical vapor deposition" CARBON, XX, XX, vol. 39, no. 12, October 2001 (2001-10), pages 1891-1896, XP004299758 ISSN: 0008-6223 page 1892, left-hand column, lines 12-15</p>	1,8
A	<p>EP 1 134 304 A (LEE YOUNG HEE ;SAMSUNG SDI CO LTD (KR)) 19 September 2001 (2001-09-19) column 2, paragraph 11 column 4, paragraph 20 column 6, paragraph 27</p>	1,8

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 1291890	A	12-03-2003	JP	2003160321 A	03-06-2003
			CN	1405371 A	26-03-2003
			EP	1291890 A2	12-03-2003
			US	2003048056 A1	13-03-2003
EP 1134304	A	19-09-2001	KR	2001091389 A	23-10-2001
			EP	1134304 A2	19-09-2001
			JP	2001303250 A	31-10-2001
			US	2001024633 A1	27-09-2001

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C23C16/26 C23C16/02 H01L51/30 C01B31/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C23C H01L C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	MARTY L ET AL: "Batch processing of nanometer-scale electrical circuitry based on in-situ grown single-walled carbon nanotubes" MICROELECTRONIC ENGINEERING, ELSEVIER PUBLISHERS BV., AMSTERDAM, NL, vol. 61-62, juillet 2002 (2002-07), pages 485-489, XP004360573 ISSN: 0167-9317 cité dans la demande page 486, alinéa 2	1,8
A	EP 1 291 890 A (CANON KK) 12 mars 2003 (2003-03-12) colonne 13, alinéa 65 colonne 14, alinéa 75 colonne 16, alinéa 88 ----- -/-	1,8



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 août 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/09/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Joffreau, P-0

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>JANG J W ET AL: "Metallic conductivity in bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes" SOLID STATE COMMUNICATIONS, 2002, ELSEVIER, USA, vol. 122, no. 11, 2002, pages 619-622, XP002266477 ISSN: 0038-1098 page 916, colonne de droite, dernier alinéa - page 917, colonne de gauche, alinéa 1</p>	1,8
A	<p>LEE C J ET AL: "Growth and structure of carbon nanotubes produced by thermal chemical vapor deposition" CARBON, XX, XX, vol. 39, no. 12, octobre 2001 (2001-10), pages 1891-1896, XP004299758 ISSN: 0008-6223 page 1892, colonne de gauche, ligne 12-15</p>	1,8
A	<p>EP 1 134 304 A (LEE YOUNG HEE ;SAMSUNG SDI CO LTD (KR)) 19 septembre 2001 (2001-09-19) colonne 2, alinéa 11 colonne 4, alinéa 20 colonne 6, alinéa 27</p>	1,8

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 1291890	A	12-03-2003	JP	2003160321 A	03-06-2003
			CN	1405371 A	26-03-2003
			EP	1291890 A2	12-03-2003
			US	2003048056 A1	13-03-2003
<hr/>					
EP 1134304	A	19-09-2001	KR	2001091389 A	23-10-2001
			EP	1134304 A2	19-09-2001
			JP	2001303250 A	31-10-2001
			US	2001024633 A1	27-09-2001